

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of
Inventor(s): AVIDES MOREIRA et al.

Appln. No.: 09 | 801,090
Series Code ↑ | ↑ Serial No.

Group Art Unit: none

Filed: March 8, 2001

Examiner: none

Title: CONNECTION WITH A COMPONENT FABRICATED OF
A THERMOPLASTIC ELASTOMER

Atty. Dkt. P 278094

9780US

M#

Client Ref

Date: June 7, 2001



**SUBMISSION OF PRIORITY
DOCUMENT IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Asst Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Please accept the enclosed certified copy(ies) of the respective foreign application(s) listed below for which benefit under 35 U.S.C. 119/365 has been previously claimed in the subject application and if not is hereby claimed.

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
1010022	the Netherlands	8 September 1998

Respectfully submitted,

Pillsbury Winthrop LLP
Intellectual Property Group

1100 New York Avenue, NW
Ninth Floor
Washington, DC 20005-3918
Tel: (202) 861-3000
Atty/Sec: PLS/MJG

By Atty: Paul L. Sharer

Reg. No. 36004

Sig:

Fax:

(202) 822-0944

Tel:

(202) 861-3649

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 8 september 1998 onder nummer 1010022,
ten name van:

DSM N.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Verbinding met een onderdeel vervaardigd uit een thermoplastisch elastomeer",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 9 maart 2001

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'N' and 'O' connected by a long horizontal stroke.

drs. N.A. Oudhof

U I T T R E K S E L

- De uitvinding heeft betrekking op een
- 5 werkwijze om een blijvende verbinding tussen tenminste twee onderdelen waarvan een onderdeel is verkregen door vormgeving in de smelt van een thermoplastisch elastomeer materiaal, met het kenmerk, dat het onderdeel wordt onderworpen aan de behandeling
- 10 omvattende de volgende stappen:
- a. een verstrekkende vervorming van het onderdeel uit thermoplastische elastomeer materiaal
 - b. relaxatie van het aan de stap (a) onderworpen onderdeel bij omgevingstemperatuur
 - 15 c. aanbrengen van het onder (b) verkregen onderdeel ter plaatse van de gewenste verbinding in het voorwerp
 - d. blootstellen aan een verhoogde temperatuur van ten hoogste ongeveer 20°C onder de
 - 20 smelttemperatuur van het thermoplastisch elastomeer.

Door toepassing van de werkwijze van de uitvinding, in het bijzonder tijdens stap (d) wordt een krimpverbinding verkregen die voor een permanente

25 afsluiting onder spanning zorgt.

De uitvinding is toepasbaar voor vele typen van verbindingen en afdichtingen bijvoorbeeld bodyplugs, krimpkousen, afdichtringen etc. Bijzonder geschikt in het bijzonder in automobiel-

30 toepassingen zijn copolyetheresters.

VERBINDING MET EEN ONDERDEEL VERVAARDIGD UIT EEN
THERMOPLASTISCH ELASTOMEER

5

De uitvinding heeft betrekking op een onderdeel vervaardigd uit een thermoplastisch elastomeer dat toegepast wordt in een blijvende
10 verbinding tussen tenminste twee onderdelen in een voorwerp en een werkwijze voor het maken van deze verbinding. In het bijzonder is de uitvinding gericht op een werkwijze voor het tot stand brengen van een afdichtende verbinding tussen twee onderdelen in een
15 voorwerp.

Afdichtende onderdelen uit thermoplastisch elastomeer materiaal zijn bekend en vinden brede toepassing. Bijvoorbeeld als zogenaamde bodyplug, dat wil zeggen een stop om bij de constructie noodzakelijke
20 gaten in bijvoorbeeld een autocarroserie of ijskast te dichten tegen indringend water, afdekkingsringen, pakkingringen, krimpkousen enzovoorts. Toepassing van afdichtende voorwerpen uit thermoplastisch elastomeer materiaal biedt grote voordelen omdat door het
25 thermoplastisch gedrag meer complexe vormen, in zeer grote aantallen relatief eenvoudig kunnen worden geproduceerd, hetgeen bij rubber materiaal niet mogelijk is, omdat daar vulcanisatie in de vorm moet plaatsvinden. Nadeel van de uit thermoplastische
30 elastomere materiaal vervaardigde afdichtende of verbindende voorwerpen is echter dat deze slechts een beperkte vervorming toelaten bij de montage. Bij een grotere mate van vervorming in het algemeen in de orde van enige 10-tallen procenten, is deze niet meer geheel
35 reversibel en treedt een blijvende vormverandering op.

- 2 -

Bij een initiële vervorming van 100% kan de blijvende vervorming in veel gevallen reeds 40% bedragen. Men spreekt dan van een tension set van 40%. Voor rubbers bedraagt deze in het algemeen minder dan 10%. Ten gevolge van deze hogere tension set en tevens doordat de thermoplastisch elastomere materialen over het algemeen harder zijn door de aanwezigheid van de harde segmenten in de matrix schiet de werking in sommige gevallen te kort. Doel van de uitvinding is daarom een werkwijze voor het maken van een blijvende verbinding tussen twee onderdelen van een voorwerp, waarbij tenminste één onderdeel is verkregen door vormgeving in de smelt van een thermoplastisch elastomeer materiaal, die resulteert in een verbeterde afdichting.

Het doel van de uitvinding wordt bereikt met de werkwijze zoals omschreven in conclusie 1.

Thermoplastisch elastomere materialen zijn in extenso beschreven in ondermeer het boek Thermoplastic Elastomers, 2de druk, G. Holden e.a. editor, Hanser Verlag (1996), ISBN 1-56990-205-4, en de daarin vermelde referenties.

In principe is de uitvinding toepasbaar voor alle thans gangbare thermoplastische elastomeren die toegepast worden in verbindingsonderdelen. Ondermeer op basis van hun chemische resistentie wordt de voorkeur gegeven aan thermoplastisch elastomeren gebaseerd op polyurethanen, polyesters en polyamiden als hardblok in copolymeren en combinaties van een hard thermoplastisch polymeer en een elastomeer bijvoorbeeld polypropyleen -EPDM of EPR combinaties.

Bovengenoemde thermoplastische elastomere materialen zijn onder diverse merknamen commercieel verkrijgbaar. Ook blends van harde thermoplastisch polymeren met thermoplastisch elastomeren zijn

toepasbaar. De thermoplastisch elastomere materialen kunnen de gangbare toevoegingen bevatten, bijvoorbeeld vulstoffen, bijvoorbeeld talk, roet, versterkende vulstoffen, bijvoorbeeld mica, stabilisatoren, 5 kleurstoffen en verwerkingshulpmiddelen.

De vormgeving in de smelt kan met de gangbare technieken gebeuren, bijvoorbeeld door spuitgieten en extrusietechnieken.

De verstrekkende vervorming vindt in het 10 algemeen plaats in de richting loodrecht op het vlak waarop de verbinding tot stand moet worden gebracht.

De mate van verstrekkende vervorming die nodig is voor de werkwijze van de uitvinding wordt van geval tot geval bepaald en is sterk afhankelijk van de 15 vormgeving van het onderdeel en de aan te brengen verbinding.

Onder verstrekkende vervorming wordt hier verstaan die vervorming waarbij meer dan 10% van de vervorming blijft bestaan wanneer de spanning die de 20 vervorming tot stand heeft gebracht wordt opgeheven. Hierbij wordt in het algemeen het temperatuurtraject van -40°C tot + 60°C beschouwd, verder genoemd omgevingstemperatuur.

In het algemeen is er reeds sprake van 25 verstrekkende vervorming wanneer de vervorming meer dan 50% bedraagt, voor de hardere thermoplastische elastomeren zal verstrekking eerder optreden dan bij de zachtere.

In het algemeen zal geen verstrekkende 30 vervorming van meer dan 200% bij voorkeur 100% worden aangebracht omdat dan de vervorming die resulteert na opheffing van de vervormende spanning, ook wel de "tension set" genoemd, te groot en minder reproduceerbaar is.

De tijdsduur gedurende welke de verstreckende vervorming wordt aangebracht kan binnen ruime grenzen variëren; om produktie technische redenen wordt deze tijd echter zo kort mogelijk gekozen, 5 bijvoorbeeld gedurende 10 seconden. De noodzakelijke tijdsduur wordt mede bepaald door de reproduceerheid van de set die resulteert na relaxatie bij omgevingstemperatuur van het onderdeel.

De verhoogde temperatuur waaraan de 10 verbinding tenslotte wordt blootgesteld wordt om economische redenen zo hoog mogelijk gekozen, echter niet hoger dan een temperatuur welke ligt ongeveer 20°C beneden het smeltpunt van het thermoplastisch-elastomeer. Het smeltpunt van het thermoplastisch- 15 elastomeer wordt hier gedefinieerd als de temperatuur, waarbij het maximum van de piek in de opwarmcurve van de differentiële aftastcalorimetrie meting, (DSC), met een opwarmsnelheid van 20°C/min is gelegen.

20 Zeer verrassend blijkt onder deze condities aanzienlijke krimp van het bij omgevingstemperatuur gerelaxeerde onderdeel in de richting van de vervorming op te treden, waardoor een aansluitende verbinding onder spanning tot stand wordt gebracht.

De tijdsduur gedurende welke de verbinding 25 aan de verhoogde temperatuur wordt blootgesteld kan binnen ruime grenzen variëren en wordt veelal door produktietechnische voorwaarden bepaald. In het algemeen dient de tijdsduur echter beperkt te zijn omdat anders de spanning waarmee de verbinding tot 30 stand wordt gebracht te sterk afneemt. Een tijdsduur tussen 0,5 en 30 minuten voldoet in de meeste gevallen.

De uitvinding zal nu aan de hand van de volgende voorbeelden worden toegelicht.

Voorbeeld I

Figuur 1 geeft schematisch aan de hand van een "bodyplug" voor het afdichten van gaten in een metalen plaat de werking van de werkwijze volgens de
5 uitvinding.

De bodyplug wordt door spuitgieten verkregen (1), vervolgens wordt deze verstrekt (2), dat wordt in dit voorbeeld gerealiseerd onmiddellijk na afkoelen van de matrijs van de spuitgietmachine met een hulpstuk in de
10 matrijs. Vervolgens kan de verstrekte bodyplug weer voor een belangrijk deel, terug relaxeren naar zijn oorspronkelijke afmetingen, bij omgevingstemperatuur 23°C (3). Na plaatsing van de bodyplug in het gat in de metalen plaat (4) vindt vervolgens de temperatuur-
15 behandeling bij verhoogde temperatuur (170°C) plaats (5). In de automobiellindustrie valt deze behandeling bij voorkeur samen met de lakstraat. Tijdens deze laatste temperatuursbehandeling sluit de plug strak aan op het oppervlak van de metalen plaat en blijft daar
20 onder spanning zitten.

De afmetingen van de bodyplug worden vanzelfsprekend nauwkeurig aangepast aan de vormveranderingen die worden ondergaan, en kunnen aan de hand van experimenten aan proefstaven van het
25 toegepaste thermoplastische elastomeer materiaal worden vastgesteld.

Voor toepassingen in de automobiellindustrie heeft vooral het gebruik van polyetherester elastomeren op basis van polybutyleentereftalaat als hard segment
30 de voorkeur, omdat deze ondermeer de hoge temperatuur van de lakstraat goed kunnen doorstaan en goed aanverfbaar zijn.

Voorbeeld II

In dit voorbeeld wordt globaal aangegeven welke karakteristieken van het thermoplastisch elastomere materiaal bepaald dienen te worden ter ondersteuning van de vormgeving van het onderdeel dat in de werkwijze van de uitvinding wordt toegepast en ter vaststelling van de geschiktheid van een materiaal voor de werkwijze van de samenstelling.

Uit gespuitsgietten platen werden haltervormige trekstaafjes gesneden met kritische afmetingen 4x20 mm bij een dikte van 1 of 2 mm. Trekproeven werden uitgevoerd op een Zwick 1445 trekbank. De trekstaafjes werden gedeformeerd bij 60°C en de vervorming gedurende 10 seconden in stand gehouden.

Na de vervorming bij 60°C werden de proefstaafjes gedurende 24 uur bij kamertemperatuur spanningsvrij opgeslagen en de mate van herstel naar de oude vorm gevolgd.

Vervorming en herstel naar de oorspronkelijke vorm (relaxatie) worden gemeten aan de hand van de afstand tussen 2 punten aangebracht beiden op 10 mm aan weerszijden van het midden van het smalle deel van de trekstaafjes. Relaxatie bij 170°C werd gedurende 30 minuten gevolgd in een oven. Hierbij werd in een parallelle meting de spanning bepaald van een proefstaafje dat op constante lengte werd gehouden.

- 7 -

In tabel 1 wordt voor een 3-tal copolyetheresters het verloop van de vervorming als functie van de tijd en condities gegeven.

	rek [%] initieel	relaxatie [%]		relaxatie* [%]
	60°C/ 10 sec.	23° 1 uur	24 uur	170°C 30 min
A	25	87	88	32
B		88	89	100
C		77	77	55
A	50	87	88	18
B		82	83	72
C		74	74	43
A	100	75	78	50
B		80	82	65
C		49	50	51
A	200	70	73	59
B		-	-	-
C		40	41	-

5

Het verloop van de spanning met de tijd bij de relaxatie bij 170°C staat voor de onderscheidene proefstaafjes voor een 3-tal situaties nl. a) initiële rek 50% b) 100% en c) 200% weergegeven in figuur 1.

Uit tabel 1 en figuur 1 kan men concluderen dat de polyetherester B het meest geschikt lijkt voor de werkwijze volgens de uitvinding omdat herstel tot de oorspronkelijke afmetingen na de krimp bij 170°C hoog is en, vooral wanneer de initiële vervorming 100% of meer

* uitgedrukt in % van de restvervorming na (3)

is geweest, de trekspanning op een hoog constant niveau blijft.

Dit laatste is ook het geval met de copolyetherester C, echter de restdeformatie blijft groot. Tevens is de
5 hardheid van C hoger dan die van B.

A = Arnitel PL380® Shore D hardheid = 38

B = Arnitel PL380® modif Shore D hardheid = 38

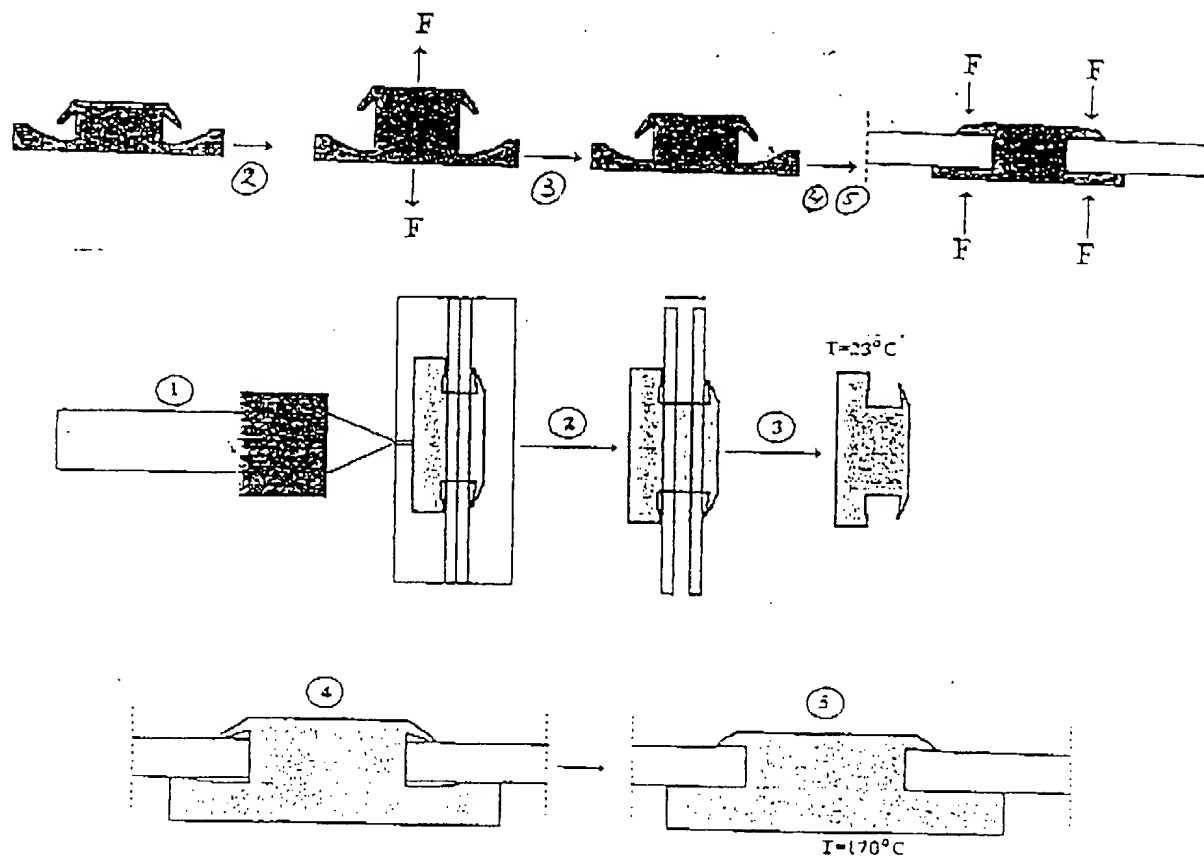
10 gemodificeerde vorm van Arnitel PL 380®

C = Arnitel PL580® Shore D hardheid = 58

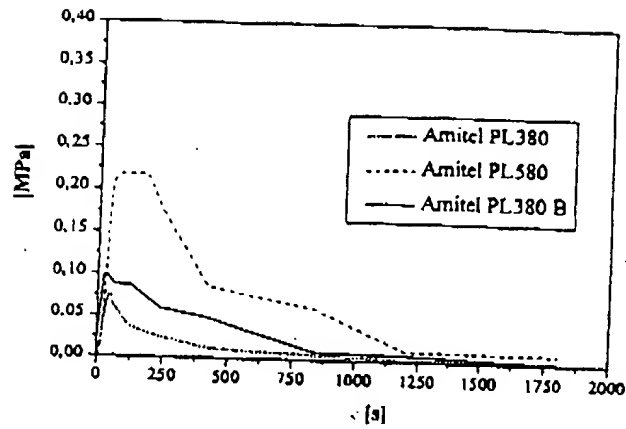
Arnitel P® copolyetherester op basis van
polybutyleentereftalaat als hard segment en met
ethyleenoxide geeëndcapped polypropyleenoxide als zacht
15 segment, commercieel product van DSM, Nederland.

C O N C L U S I E S

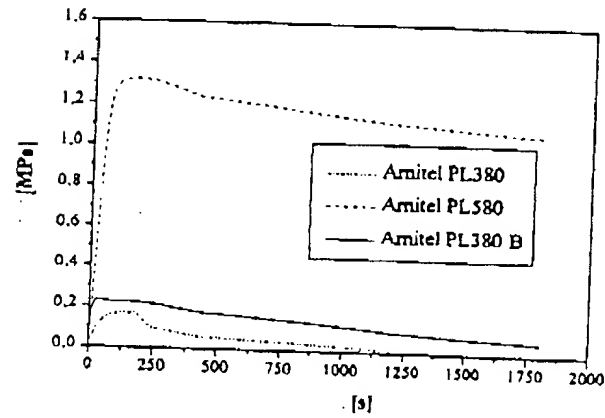
1. Werkwijze voor het maken van een blijvende
 verbinding tussen tenminste 2 onderdelen van een
5 voorwerp, waarbij tenminste één onderdeel is
 verkregen door vormgeving in de smelt van een
 thermoplastisch elastomeer materiaal, met het
 kenmerk, dat het onderdeel wordt onderworpen aan
 de behandeling omvattende de volgende stappen:
 - 10 a. een verstrekkende vervorming van het
 onderdeel uit thermoplastische elastomeer
 materiaal
 - b. relaxatie van het aan de stap (a)
 onderworpen onderdeel bij
15 c. aanbrengen van het onder (b) verkregen
 onderdeel ter plaatse van de gewenste
 verbinding in het voorwerp
 - d. blootstellen aan een verhoogde temperatuur
20 van ten hoogste ongeveer 20°C onder de
 smelttemperatuur van het thermoplastisch
 elastomeer.
2. Onderdeel voor toepassing in de werkwijze volgens
 conclusie 1.
- 25 3. Onderdeel volgens conclusie 2 gekozen uit de
 groep van bodyplugs, pakkingringen,
 afdichtingsringen, krimpkousen.
4. Voorwerp bevattende een verbinding verkregen met
 de werkwijze volgens conclusie 1.
- 30 5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
 dat het thermoplastische elastomeer een
 copolyetherester is.
6. Onderdeel voor toepassing in de werkwijze volgens
 conclusie 5.



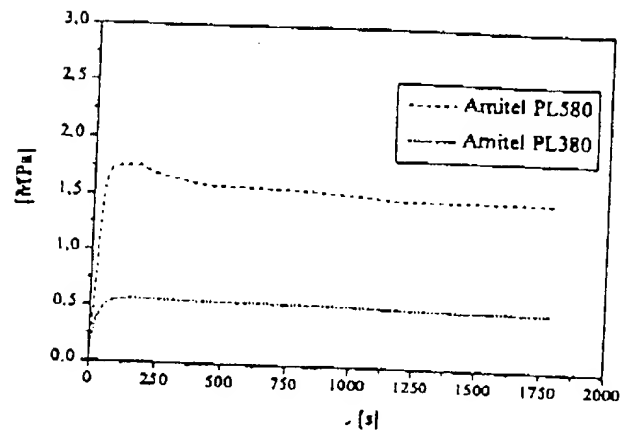
Figuur 1



a)



b)



c)

Figuur 2